

## Ethanolamines 合成에서의 反應速度 解析研究

朴健裕 · 朴泰基 · 李炳權

韓國科學技術院 化學工學部

(1985년 5월 29일 접수, 1985년 7월 2일 채택)

## A Study on the Reaction Kinetics for Ethanolamines Synthesis

Park Kun-You, Park Tae-Ki and Lee Byung-Kwon

Div. of Chem. Eng., KAIST, P. O. Box 131 Dong-dae-mun, Seoul 131, Korea

(Received 29 May 1985; accepted 2 July 1985)

### 要 約

Ammonia와 ethylene oxide로 부터 이루어지는 ethanolamines 合成反應에서 反應速度常数 및 活性化에너지의 결정 등 反應速度式을 중심으로한 ethanolamines 제조과정을 回分式 실험에 의한 反應機構分析을 통해 고찰해 보았다.

반응을 2 차의 非可逆 competitive consecutive reaction 이라고 가정하고, 28wt%의 ammonia 수용액을 사용하는 경우 反應速度  $k_1$  은 20°C 에서  $1.235 \times 10^{-3} l/min \cdot mol$ , 35°C 에서  $3.243 \times 10^{-3} l/min \cdot mol$ , 50°C 에서  $7.784 \times 10^{-3} l/min \cdot mol$ , 活性化에너지는 약 11,500 cal/mol 로 구해졌다. 또 反應速度常数比가  $K_2 (=k_2/k_1) = 8.51 - 0.051C_w$ ,  $K_3 (=k_3/k_1) = 14.81 - 0.196C_w$  로 구해져 물 濃度에 대한 1 차 減少函數의 관계가 확인되었다. 反應速度  $k_1$  과 速度常数比  $K_2, K_3$  로 부터 數值解析의 으로 계산된 결과들은 實驗値와 매우 잘 一致하였다.

**Abstract** - A study on the reaction mechanism for the manufacture of ethanolamines from aqueous ammonia and ethylene oxide was carried out in a bench scale batch reactor. Rate constants and activation energy were determined by assuming that the reaction occurred in the manner of irreversible competitive consecutive second order reaction.

In the case of 28% aqueous ammonia as a reactant, the reaction rate constants in the first step ( $k_1$ ) were calculated to be  $1.235 \times 10^{-3} l/min \cdot mol$ ,  $3.243 \times 10^{-3} l/min \cdot mol$ , and  $7.784 \times 10^{-3} l/min \cdot mol$  at 20°C, 35°C and 50°C respectively. The calculated activation energy was about 11,500 cal/mol. Process simulation using these calculated results was found satisfactory in good accordance with the actual experimental results.

### I. 緒 論

일반적으로 ethanolamines 라고 하면 monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), triethanol-

amine (TEA) 의 3 종류를 나타낸다.

Ethanolamines는 1860년 Wurtz[1]가 밀폐된 tube 내에서 ethylene chlorohydrin과 aqueous ammonia를 사용하여 최초로 합성하였으며, 1897년 Knorr [1]

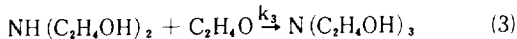
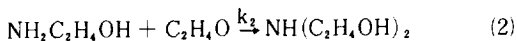
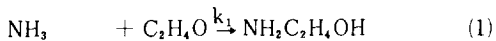
가 分別蒸溜法에 의해 분리를 성공적으로 실시하였다. 그후 1928년에 이르러서는 TEA가 공업적으로 생산되기 시작하였고, 1931년에는 MEA 및 TEA의 공업적 대량생산이 가능하게 되었다[1]. 대부분의 대단위 제조공정들은 ethylene oxide와 aqueous ammonia를 사용하여 ethanolamines를 생산하고 있는데, ammonia는 주로 15~50%의 水溶液을 사용하고 있다.

Ethanolamines은 酸性 gas의 吸收處理劑, 洗劑 및 化粧品 등을 비롯한 여러분야에서 널리 사용되고 있고, 특히 최근에는 aminoethylethanolamine, diethylethanolamine 등과 같은 置換誘導體의 형태로 용도가 다변화되면서 수요가 급격히 증가하고 있어 전량수입에 의존하고 있는 우리나라에서도 국내생산의 필요성이 대두되고 있다.

Ethanolamines의 제조에 대한 연구는 三木[2], P. Ferrero[10], Ahn Y. S. et al 등 여러사람에 의해 反應條件에 따른 生成物의 分布나 速度常數比, 活性化에너지 등에 관해 이미 발표된 바 있으나, 본 연구에서는 이들의 연구결과를 바탕으로 反應速度式을 중심으로 한 ethanolamines 제조과정을 회분식 실험에 의한 反應機構 分析을 통해 고찰해 보고자 한다.

## II. 理 論

Ethylene oxide와 aqueous  $\text{NH}_3$ 로 이루어지는 ethanolamines 제조반응은 다음과 같다.



이 반응은 전형적인 2 차의 非可逆 competitive consecutive reaction으로 알려져 있고[2, 11, 13], 副反應은 거의 무시할 수 있으므로 反應速度式은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\frac{d(C_M + C_D + C_T)}{dt} = k_1 C_A C_E \quad (4)$$

$$\frac{d(C_D + C_T)}{dt} = k_2 C_M C_E \quad (5)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_3 C_D C_E \quad (6)$$

$$C_{A0} = C_A + C_M + C_D + C_T \quad (7)$$

$$C_{E0} = C_E + C_M + 2C_D + 3C_T \quad (8)$$

$$\text{또 } C_{M0} = C_{D0} = C_{T0} = 0 \quad (9)$$

여기서  $C_M$ ,  $C_D$ ,  $C_T$ 는 각각 mono-, di-, triethanolamine의 濃度를,  $C_A$ ,  $C_E$ 는 ammonia, ethylene oxide의 濃度를 나타내고,  $C_{A0}$ ,  $C_{E0}$ ,  $C_{M0}$ ,  $C_{D0}$ ,  $C_{T0}$  등은 각각의 初期濃度를 나타낸다.

식 (4), (5), (6)에 初期條件 식 (7), (8), (9)를 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{C_D}{C_{A0}} = \frac{K_2}{(1-K_2)(1-K_3)} \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right) + \frac{K_2}{(K_2-1)(K_2-K_3)} \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{K_2} + \frac{K_2}{(K_3-1)(K_3-K_2)} \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{K_3} \quad (10)$$

$$\frac{C_T}{C_{A0}} = 1 - \frac{K_2 K_3}{(1-K_2)(1-K_3)} \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right) - \frac{K_3}{(K_2-1)(K_2-K_3)} \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{K_2} - \frac{K_3}{(K_3-1)(K_3-K_2)} \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{K_3} \quad (11)$$

여기서  $K_2 = \frac{k_2}{k_1}$ ,  $K_3 = \frac{k_3}{k_1}$ 을 나타낸다. 이들 관계식에서 生成物의 分布는 速度常數比 ( $K_2$  및  $K_3$ )에 의해 결정됨을 알 수 있다.

## III. 實 驗

### III-1. 實驗裝置 및 方法

제조반응을 위해 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 반응기로는 stainless steel로 된 500ml용량의 autoclave가 사용되었고 그외에 반응물 투입장치, 교반기, sampling valve, 온도의 측정 및 조절장치 등이 준비되었다.

실험은 反應溫度 20~50°C, 原料몰비 ( $\text{NH}_3/\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) 1~10의 범위에서 실시되었고 암모니아는 28%의 水溶液을 사용하였다.

반응은 系를 진공상태로 유지한 다음 ammonia 수용액을 먼저 투입하고, 원하는 반응온도로 조절한 후 ethylene oxide를 주입하여 실시하였다. 반응의 진행여부는 부착된 압력계의 압력변화로 확인하였고 수시로 반응물을 채취하여 분석을 실시하였다.

### III-2. 分析

채취된 試料의 분석을 위해서는 gas chromatograph가 사용되었다. Tenax-GC column을 이용한



Table 1. The magnitude of rate constant ratio ( $K_2$ ,  $K_3$ ).

	$K_2$	$K_3$
Calculated results	$8.15 - 0.051 C_w$	$14.81 - 0.196 C_w$
三木 <sup>2)</sup>	$7.2 - 0.042 C_w$	$16 - 0.22 C_w$
Y. S. Ahn et al <sup>12)</sup>	$21.1 - 0.42 C_w$	$16.4 - 0.25 C_w$
C. Potter et al <sup>13)</sup>	6	4

TEA로 기울어 지는 것으로 보인다. 또 물의 Ionization constant ( $K_w$ ) 역시 温度上昇에 따라 增加하므로 反応温度上昇時 tautomerism에 有利할 것으로 보이나 그 効果는 精確히 判定하기 어려웠다. Table 1에는 계산된  $K_2$ ,  $K_3$ 의 값을 보여주고 있으며 이 값들은 앞서의 反應機構상의 가정을 뒷받침해 주고 있다.

#### IV - 3. 活性化에너지의 決定

Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응온도에 관계없이 생성물의 분포가 거의 일정한 것은 식 (1), (2), (3)의 活性化에너지가 동일함을 의미한다. 즉 각 반응식의 活化에너지가 동일함으로써 반응온도가 변하더라도, 그들 사이의 速度比率는 거의 일정하게 유지되기 때문이다. 活性化에너지는 温度와 反應速度와의 상관관계로부터 구해질 수 있다.

原料物比가 크고  $C_2H_4O$ 의 反應率이 낮은 범위에서는 MEA의 生成量에 비해 DEA 및 TEA의 生成量은 거의 무시된다. 그러므로 식(4)는 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} \frac{dC_M}{dt} &= k_1 C_A C_E \\ C_A &= C_{A0} - C_M \\ C_E &= C_{E0} - C_M \\ \frac{dC_M}{dt} &= k_1 (C_{A0} - C_M) (C_{E0} - C_M) \\ \therefore k_1 &= \frac{1}{t(C_{A0} - C_{E0})} \ln \frac{C_{E0}(C_{A0} - C_M)}{C_{A0}(C_{E0} - C_M)} \quad (14) \end{aligned}$$

즉 反應時間에 따른 MEA의 濃度를 측정하면  $k_1$ 을 구할 수 있게 된다. Table 2는 식(14)를 통해 구해진 速度常数  $k_1$ 의 값을 나타낸다. 速度常数  $k_1$ 의 값은 温度가 上昇함에 따라서는 커지지만 原料物

Table 2. Determination of rate constant  $k_1$  of MEA formation.

Temp. (°C)	R (NH <sub>3</sub> /EO)	t (min)	MEA (mol/l)	DEA (mol/l)	TEA (mol/l)	NH <sub>3</sub> (mol/l)	EO (mol/l)	$k_1 \times 10^3$ (1/min·mol)
20	3	5.0	0.294	0.009	-	11.559	3.643	1.320
	5	4.0	0.175	-	-	12.718	2.404	1.372
	5	13.0	0.472	0.022	-	12.399	2.063	1.220
	10	3.5	0.083	-	-	13.708	1.296	1.129
	10	13.0	0.256	-	-	13.535	1.123	1.157
	15	2.0	0.032	-	-	14.087	0.909	1.226
	15	10.0	0.141	-	-	13.978	0.800	1.156
	15	17.0	0.250	-	-	13.869	0.691	1.299
35	3	4.0	0.587	0.126	-	11.149	3.116	3.474
	5	2.0	0.206	-	-	12.687	2.373	3.255
	5	7.0	0.639	0.126	-	12.128	1.688	3.240
	10	4.5	0.242	0.009	-	13.540	1.119	3.133
	10	10.0	0.485	0.075	-	13.231	0.744	3.203
	15	2.0	0.081	-	-	14.038	0.860	3.195
	15	9.0	0.311	0.002	-	13.806	0.544	3.200
50	3	1.333	0.436	0.067	-	11.359	3.385	7.526
	5	1.333	0.331	0.036	-	12.526	2.176	8.097
	10	0.75	0.100	-	-	13.691	1.279	7.305
	15	1.0	0.103	-	-	14.016	0.838	8.239
	15	5.00	0.392	-	-	13.727	0.549	7.755

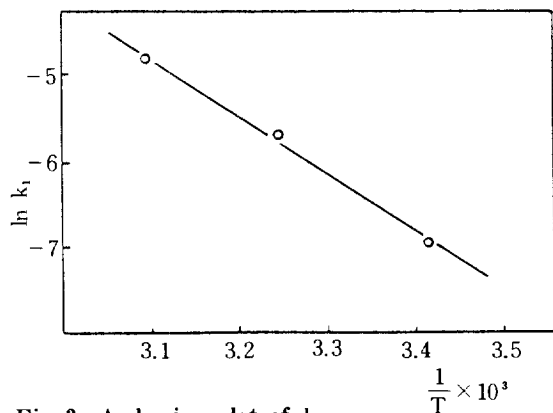


Fig. 3. Arrhenius plot of  $k_1$ .

比에 따라서는 거의 一定하게 維持되고 있다.

平均 값을 구하면 20°C에서  $1.235 \times 10^{-3} \text{ l/mol} \cdot \text{min}$ , 35°C에서  $3.243 \times 10^{-3} \text{ l/min} \cdot \text{mol}$ , 50°C에서는 7.784

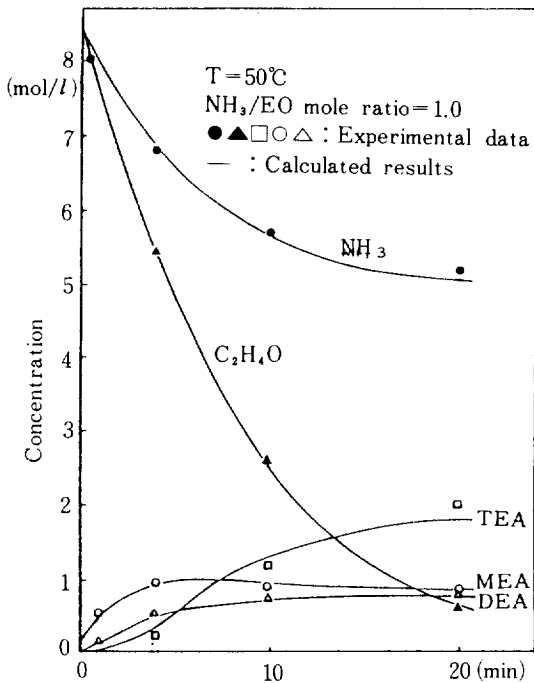


Fig. 4. Moles of reaction mixtures vs. reaction time.

$\times 10^{-3} \text{ l/min} \cdot \text{mol}$  이 된다. Arrhenius의 법칙에 의하면

$$k_1 = k_0 \exp(-E/RT)$$

$\ln k_1 = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$ 로 표시되는데 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 기울기로 부터 活性化에너지를 구하면 약 11,500 cal/mol이다.

#### IV - 4. 시간에 따른 反應生成物의 量

Fig. 4와 Fig. 5는 原料物比가 각각 1.0과 3.0인 경우 反應時間에 따른 ammonia 및 ethylene oxide의 減少와 生成된 MEA, DEA 및 TEA의 變化를 나타내고 있다. 여기서 實線은 식(14)에 의해 구한  $k_1$ 의 평균값과 식(12), (13)의 速度常数比  $K_2$ ,  $K_3$ 로부터 數値解析의으로 계산된 결과이다. 反應을 2차의 非可逆 consecutive competitive reaction으로 가정한 경우 전 범위에 걸쳐 매우 잘 一致하는 것을 알 수 있다. 原料物比가 1.0인 경우 MEA, DEA, TEA의 順으로 生成物의 增減이 일어나게 되는데 MEA는 최대값에 도달했다가 감소하는 傾向을 관찰할 수 있고, TEA는 副反應이 눈에 띄게 일어나

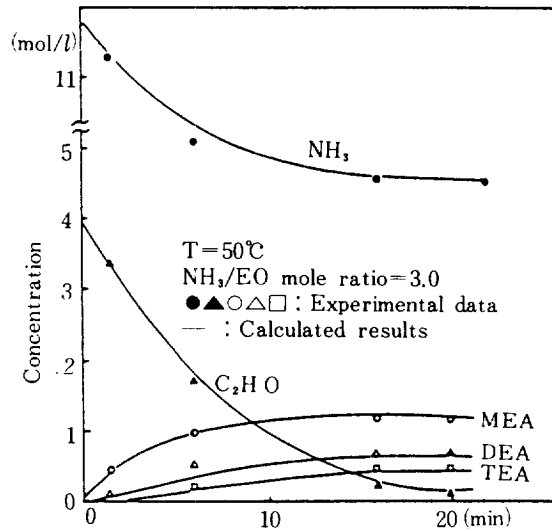


Fig. 5. Moles of reaction mixtures vs. reaction time.

지 않는 한 계속 증가하는 추세를 보이게 된다. 이런 현상은 ethylene oxide의 양이 더 많아 未反應 암모니아의 양이 줄어들 경우 보다 현저하게 나타나겠지만, 암모니아의 비율이 커짐에 따라서는 MEA가 최대값에 도달하기도 전에 ethylene oxide가 모두 反應하여 平衡에 도달하므로 Fig. 5와 같은 형태로 나타나게 된다. MEA의 減少가 일어나기 전에 反應이 中止되므로 ethylene oxide에 대한 am-

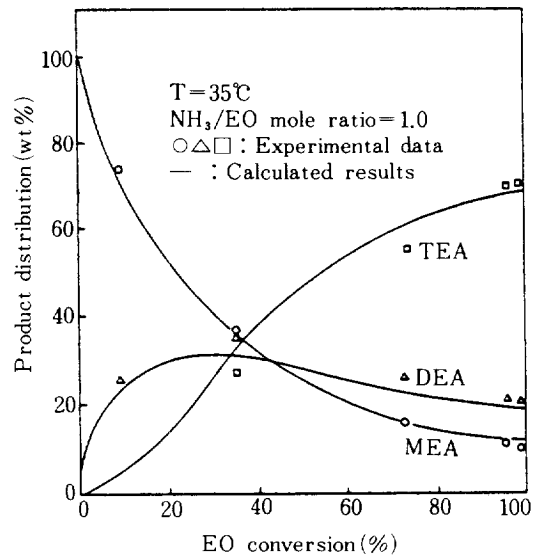


Fig. 6. Product distribution vs. EO conversion.

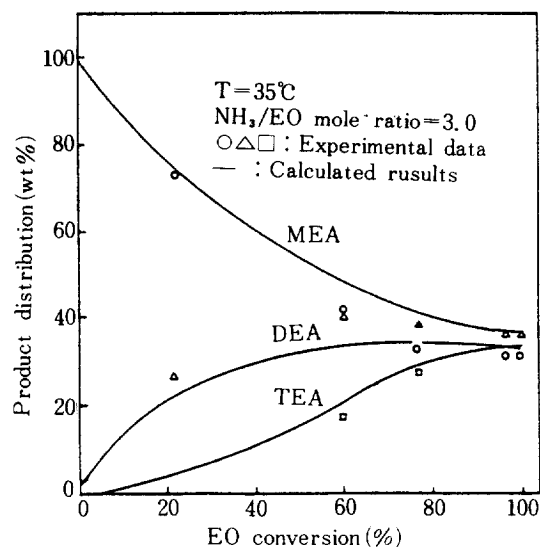


Fig. 7. Product distribution vs. EO conversion.

monia의 몰비가 커짐에 따라서는 MEA의 생성비율이 DEA나 TEA에 비해 상대적으로 증가하게 된다.

#### IV - 5. Ethylene oxide의 反應率에 따른 生成物比率의 變化

Fig. 6~8은 原料몰비 ( $\text{NH}_3/\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )가 각각 1.0, 3.0, 5.0인 경우 ethylene oxide의 反應率에 따른 MEA, DEA 및 TEA의 生成比率 變化를 나타내고

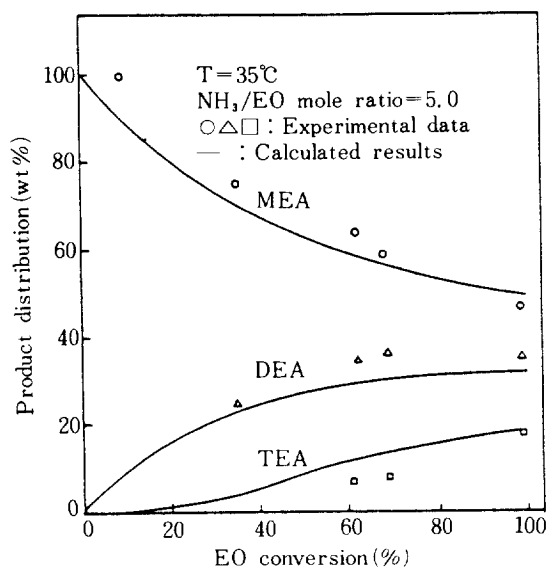


Fig. 8. Product distribution vs. EO conversion.

있다. 각각의 原料몰비에 대해 反應混合物 중에서 각 ethanolamine이 생성되는 進行과정을 살펴볼 수 있는데, 原料몰비가 1.0인 경우를 기준으로 하면 원료몰비가 3.0, 5.0인 경우에 포함되어 있는 ethylene oxide의 양은 같은 양의 암모니아에 대해 각각 33.3%, 20.0%에 불과하다. 그러므로 포함된 ethylene oxide가 모두 반응하였을 때의 最終生成物 分布는 (물농도 변화에 따른  $K_2$ ,  $K_3$  값의 변화때문에 완전히 일치하지는 않지만) 原料몰비가 1.0인 경우에 ethylene oxide의 反應率이 각각 33.3%, 20.0%일 때의 생성물 組成과 비슷해진다. 앞서도 언급되었지만 이러한 사실들은 들어간 原料몰비에 대해 生成物의 組成을 예견할 수 있고, 또 特定生成物 組成을 원할 경우 반응시켜야 할 原料몰비를 決定할 수 있다.

## V. 結 論

1. 본 反應은 물의 tautomeric 效果를 포함하고 있는 것으로 간주할 수 있으며, 速度常數比  $K_2$ ,  $K_3$ 는 물濃度( $C_w$ )의 1次減少函數로서 다음과 같이 표시된다.

$$K_2 = 8.15 - 0.051 C_w$$

$$K_3 = 14.81 - 0.196 C_w$$

2. 28%의 암모니아 水溶液을 사용하는 경우 反應速度  $k_1$ 은  $20^{\circ}\text{C}$ 에서  $1.235 \times 10^{-3} \text{ l/min} \cdot \text{mol}$ ,  $35^{\circ}\text{C}$ 에서  $3.243 \times 10^{-3} \text{ l/min} \cdot \text{mol}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ 에서  $7.784 \times 10^{-3} \text{ l/min} \cdot \text{mol}$ 이며, 活性化에너지는 각 반응 모두 동일하게 약 11,500 cal/mol 정도이다.

3. 反應을 2次의 非可逆 consecutive competitive reaction으로 가정하는 경우 反應速度  $k_1$ 과 速度常數比  $K_2$ ,  $K_3$ 로부터 數値解析的으로 계산된 결과들은 반응의 전범위에 걸쳐 實驗値와 매우 잘 일치하였다.

## 後 記

本 論文作成 과정에서 많은 助言을 주신 KAIST 任善基教授, 金寅伍博士께 깊은 感謝를 드린다.

## NOMENCLATURE

EO : Ethylene oxide,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

MEA: Monoethanolamine  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$

DEA: Diethanolamine  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$

TEA: Triethanolamine  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$

$C_A$ ,  $C_E$ ,  $C_M$ ,  $C_D$ ,  $C_T$ ,  $C_W$ : Concentrations of ammonia, ethylene oxide, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine and water, respectively, mol/liter

$C_{A0}$ ,  $C_{E0}$ : Initial concentrations of ammonia and ethylene oxide, mol/liter

$k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ : Reaction rate constants,  $\text{liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$K_2$ ,  $K_3$ : Ratio of reaction rate constants,  $k_2/k_1$  and  $k_3/k_1$ , respectively

$K_w$ : Ionization constant of water

## REFERENCES

1. Grayson, M. ed.: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., John Wiley & Sons, N. Y., Vol. 1, p944 (1978).
2. 三木正之, 伊藤輝彦, 八田正和: 油化学, **15**, 215 (1966).
3. Dow Chemical International: Tech. Bull. "Alkanolamines Handbook", Dow Chemical Company (1964).
4. Lowe, A. J. and Butler, D.: *US Patent* 2,823,236 (1958).
5. 土屋美智雄: 日本公開特許, 昭53-9707 (1978).
6. 日下博行: 日本特許, 昭52-2887 (1977).
7. Schwoegler, E. J. and Olin, J. F.: *US Patent* 2,373,166 (1945).
8. Ferrero, P., Berbe, F. and Flamme, L. R.: *US Patent* 2,622,073 (1952).
9. ベングト・ヨーン・グスタフ・ヴェイブル, レイフ・ウルバン・フオルケ・ソルセル: 日本特許, 昭49-47728 (1974).
10. Ferrero, P., Berbe, F. and Flamme, L. R.: *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **56**, 349 (1947).
11. Natta, J. and Mantica, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3152 (1951).
12. Ahn, Y. S., Lee, T. Y., Chang, Y. K., Chung, C. B. and Ihm, S. K.: *J. KICHE*, **18**, 393 (1980).
13. Potter, C. and McLaughlin, R. R.: *Can J. Research*, **25**, 405 (1947).
14. Fuoss, R. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2406 (1943).
15. ギョアチノ・ユクザ: 日本特許, 昭53-10568 (1978).